



TITLE:

Extended Design of Concentrated-Polymer-Brush-Decorated Hybrid Nanoparticles and Their Use for Phase-Separation Control(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yahata, Yoshikazu

CITATION:

Yahata, Yoshikazu. Extended Design of Concentrated-Polymer-Brush-Decorated Hybrid Nanoparticles and Their Use for Phase-Separation Control. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21273>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-05-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	八幡 芳和
論文題目	Extended Design of Concentrated-Polymer-Brush-Decorated Hybrid Nanoparticles and Their Use for Phase-Separation Control（濃厚ポリマーブラシ付与複合微粒子の構造設計の拡張と相分離構造の制御）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、構造設計された濃厚ポリマーブラシ付与微粒子（CPBP）の添加による複合材料の高機能化を目指して、CPBP の新しい合成手法の開発による CPBP 設計範囲の拡張とともに、表面特性の最適化された CPBP の添加によるポリマー／イオン液体系の相分離構造の制御と擬似固体電解質膜への応用を企図するもので、序論と 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論で、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。</p> <p>第 2 章では、CPBP 合成法として、モノマー汎用性に優れ、金属触媒を使わず、さらに生成ポリマー末端の化学変換が容易な可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合の適用を検討した。表面開始 RAFT 重合は既報であったが、固定化 RAFT 剤の化学的安定性、固定化プロセス、微粒子分散性に解決すべき課題があった。これに対して、新規な RAFT 剤の設計・合成、さらには、簡便な固定化手法を開発し、表面開始 RAFT 重合によりシリカ微粒子と酸化鉄微粒子の表面に CPB を付与し、構造の明確な CPBP を合成することに成功している。</p> <p>第 3 章では、モノマー汎用性、官能基耐性、よって、多彩な共重合体合成能を有する有機テルル化合物制御ラジカル重合（TERP）法の適用を検討した。鍵は、微粒子分散性を損なうことなく、微粒子表面に固定化しうる新規 TERP 開始剤の設計・合成であり、これにより TERP 法を表面開始重合、すなわち CPBP 合成に適用することに初めて成功した。具体的には、表面開始 TERP により、共役モノマーの他に、従来法では難しかった <i>N</i>-vinylcarbazole、<i>N</i>-vinylpyrrolidone などの非共役モノマー、<i>N,N</i>-diethyl-<i>N</i>-(2-methacryloyl)ethyl-<i>N</i>-methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide、<i>N,N</i>-diethyl-<i>N</i>-(2-methacryloyl)ethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide などのイオン性モノマーの精密重合に成功し、高機能性 CPBP の合成ルートを確立している。</p> <p>第 4 章では、他法では困難な vinyl acetate の制御重合を達成できるザンテート交換反応制御ラジカル重合（MADIX）法を適用すべく、シリカ微粒子表面に固定化した原子移動ラジカル重合（ATRP）開始基をザンテート基に変換した後、vinyl acetate を重合することで、対応ポリマー鎖を持つ CPBP の合成に成功している。得られた CPB 鎖は、塩酸処理により、グラフト密度を保ったまま、poly(vinyl alcohol)鎖に変換できることを実証した。加えて、微粒子表面に固定化した ATRP 開始基の一部のみをザンテートに変換し、MADIX 法と ATRP</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	八幡 芳和
<p>法を連続して行うことで、二種ポリマー鎖を有する CPBP の合成にも成功している。</p> <p>第 5 章では、共溶媒の揮発による polystyrene (PS) とイオン液体（ここでは 2 種類の疎水性イオン液体を利用）の相分離挙動における CPBP の効果について検討した。通常、系は巨視的に相分離するが、適切に設計した CPBP を添加することにより、共連続相分離構造を形成、擬似固体電解質として機能することを実証した。CPB／相分離構造の相関を精査した結果、CPBP サイズと界面被覆率に加えて、CPB とマトリックス PS の立体反発により、CPBP が相分離界面に吸着・偏析し、相分離構造を制御しうることが分かった。これは、相分離制御材としての CPBP の設計指針を提示する。なお、得られた擬似固体電解質のイオン伝導度は、0.1 mS/cm であり既存のものと比較して高いレベルにあること、これを組み込んだ電気二重層キャパシタが容量劣化を起こさず充放電を繰り返せることを実証した。</p> <p>第 6 章では、下限臨界溶液温度 (LCST) 型相分離を起こすポリマー／イオン液体系を対象として、適切に設計した CPBP の添加による相分離構造制御を達成した。加熱処理により相分離する本系は、CPBP 添加効果の詳細検証に加えて、任意形状の擬似固体電解質の形成などに利点を有する。加熱過程で系のイオン伝導度の変化を追跡することにより、相分離の進行に伴い、イオン液体成分が偏析、連続相を形成するプロセスを明らかにしている。</p> <p>第 7 章では、電気化学デバイスの作動電圧の向上を企図して、より広い電位窓を持つイオン液体の利用を検討した。まず、このイオン液体と LCST 型の相分離を起こすホストポリマー (poly(isobutyl methacrylate)) を探索し、新規 LCST 系を見出した。この系においても、適切な CPBP の添加により、共連続構造を形成、擬似固体電解質として機能することを確認した。なお、CPB 特性と形成する相分離構造の関連において、前 2 章と同等の結果が得られたことから、ポリマー／イオン液体相分離系における CPBP 添加効果やその設計指針の一般性が示唆される。また、得られた擬似固体電解質は、より高い作動電圧を持つ電気二重層キャパシタに応用できることを実証している。</p> <p>最後に、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、構造設計された濃厚ポリマーブラシ付与微粒子 (CPBP) の添加による複合材料の高機能化を目指して、CPBP の精密合成・設計手法を拡張するとともに、これを基盤として、表面特性を制御した CPBP の添加によるポリマー／イオン液体系相分離の制御とその擬似固体電解質膜への応用をまとめたもので、得られた成果は以下の通りである。

第一に、新規固定化重合開始剤 (制御剤) の設計・合成と表面修飾法の改良を鍵として、微粒子分散性を維持した簡便プロセスで新たに、可逆的付加開裂連鎖移動重合法、有機テルル化合物制御重合法、ザンテート制御重合法による CPBP 合成に成功した。これらの手法により、シリカ微粒子や酸化鉄微粒子などをコア微粒子として、従来手法では難しかった非共役モノマーやイオン性モノマーの精密重合を実現し、様々な機能性 CPBP の合成を達成した。いずれも、CPBP 表面特性の制御範囲を大幅に拡大する成果である。

第二に、ポリマー／イオン液体相分離系に対して、化学種や鎖長を異にする各種 CPBP の添加効果を系統的に検討し、適切に設計された CPBP が溶媒揮発ならびに熱誘起による相分離過程で相分離 (二相) 界面に偏析して相分離構造を制御しうることを実証した。さらに、CPBP 表面層とポリマー間の立体反発の重要性など、その制御機構の解明を進め、相分離制御剤としての CPBP の設計指針を提示した。加えて、得られた基礎的知見をもとに、各々が共連続に相分離したポリマー／イオン液体複合体膜を作製して、これが優れた擬似固体電解質として機能することを実証し、これを組み込んだ電気二重層キャパシタの駆動に成功した。

以上、本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年4月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。